

[Previous Doc](#)   [Next Doc](#)   [Go to Doc#](#)  
[First Hit](#)

☐ [Generate Collection](#)

L7: Entry 21 of 26

File: DWPI

Mar 11, 1997

DERWENT-ACC-NO: 1997-221890

DERWENT-WEEK: 200359

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Flame-retarding resin compsn. with improved flame-retarding properties - contains phosphorus cpd. and resin compsn. consisting of acid imide copolymer, polycarbonate resin, graft copolymer and thermoplastic resin

PRIORITY-DATA: 1995JP-0226515 (September 4, 1995)

[Search Selected](#)[Search ALL](#)[Clear](#)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> <a href="#">JP 09067512 A</a>	March 11, 1997		012	C08L069/00
<input type="checkbox"/> <a href="#">JP 3420402 B2</a>	June 23, 2003		013	C08L069/00

INT-CL (IPC): C08K 5/49; C08K 5/524; C08L 25/02; C08L 25/04; C08L 27/12; C08L 35/00; C08L 35/06; C08L 51/04; C08L 61/06; C08L 69/00; C08L 83/04; C08L 101/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 09067512A

## BASIC-ABSTRACT:

A flame-retarding resin compsn. contains 100 pts.wt. of resin component comprising 0.5-70 %wt. of component (A) an acid imide copolymer consisting of 0-40 %wt. of rubbery polymer, 29.5-69.5 %wt. of aromatic vinyl monomer unit, 30-60 %wt. of unsaturated dicarboxylic acid imide monomer unit, 0.5-15 %wt. of unsaturated dicarboxylic acid anhydride monomer unit, and 0-40 %wt. of vinyl monomer unit other than the above-mentioned, 1-98.5 %wt. of component (B) a polycarbonate resin, 1-50 %wt. of component (C) a graft copolymer, and 0-97 %wt. of component (D) another thermoplastic resin, and 1-50 pts.wt. of component (E) a phosphorus cpd.

USE - The flame-retardant resin compsn. uses a flame-retarder other than bromine-contg. ones and has improved flame-retarding properties and improved residence stability.

[Previous Doc](#)   [Next Doc](#)   [Go to Doc#](#)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-67512

(43)公開日 平成9年(1997)3月11日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 69/00	L P P		C 0 8 L 69/00	L P P
	L P Q			L P Q
C 0 8 K 5/49	K K M		C 0 8 K 5/49	K K M
C 0 8 L 25/02	L D U		C 0 8 L 25/02	L D U
	L D W			L D W

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平7-226515	(71)出願人	000003296 電気化学工業株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号
(22)出願日	平成7年(1995)9月4日	(72)発明者	千葉 尚 東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社総合研究所内
		(72)発明者	中島 正貴 東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社総合研究所内
		(72)発明者	渡辺 淳 東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社総合研究所内

(54)【発明の名称】 難燃性樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】 (A)成分として、ゴム状重合体0～40重量%、芳香族ビニル単量体残基29.5～69.5重量%、不飽和ジカルボン酸イミド単量体残基30～60重量%、不飽和ジカルボン酸無水物残基0.5～15重量%及びこれら以外のビニル単量体残基0～40重量%からなるイミド化共重合体0.5～70重量%、(B)成分として、ポリカーボネート樹脂1～98.5重量%、(C)成分として、グラフト共重合体1～50重量%、(D)成分として、他の熱可塑性樹脂0～97重量%からなる樹脂成分100重量部に対して、(E)成分として、燐化合物1～50重量部を含有することを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【効果】 本発明によれば、難燃性、成形時の滞留熱安定性、耐熱性及び耐衝撃性において優れた難燃樹脂組成物が提供され、電子・電気製品、OA機器などの用途、各種部品材料として好適に使用することができる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)成分として、ゴム状重合体0～40重量%、芳香族ビニル単量体残基29.5～69.5重量%、不飽和ジカルボン酸イミド単量体残基30～60重量%、不飽和ジカルボン酸無水物残基0.5～15重量%及びこれら以外のビニル単量体残基0～40重量%からなるイミド化共重合体0.5～70重量%、

(B)成分として、ポリカーボネート樹脂1～98.5重量%、(C)成分として、グラフト共重合体1～50重量%、(D)成分として、他の熱可塑性樹脂0～97重量%からなる樹脂成分100重量部に対して、(E)成分として、燐化合物1～50重量部を含有することを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載の(A)、(B)、(C)、(D)、及び(E)の各成分に更に、(F)成分として、シリコン、フッ素系樹脂、及びフェノール樹脂から選択される少なくとも1種を含むドリップ防止剤0.01～30重量部を含有することを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1記載の(A)、(B)、(C)、(D)、及び(E)の各成分に更に、(G)成分として、亜リン酸エステル化合物0.001～5重量部を含有することを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項4】 イミド化共重合体の相対粘度(メチルエチルケトン1重量%溶液の30℃で測定)が1.10以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、難燃性樹脂組成物に関するものである。さらに詳しくは、臭素系難燃剤を使用せずに難燃性及び成形時の滞留熱安定性を改良したイミド化共重合体、ポリカーボネート樹脂及びグラフト共重合体とを必須成分とする難燃性樹脂組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、ポリカーボネート樹脂とABS樹脂とを必須成分とする樹脂組成物(以下、PC/ABSアロイと略す)は優れた物性バランスと成形加工性の良さ等から幅広い用途で使用されている。しかし、用途によっては、難燃性を有していることが必要条件となる。例えば、電気・電子機器部品、OA機器、家庭用品あるいは建築材料として用いられる場合等である。PC/ABSアロイに難燃性を付与する方法としては、一般的に臭素系難燃剤を添加するが、混練時及び成形時に臭素系難燃剤の一部が分解し、遊離の臭素ガスや臭素化合物が生成し、混練機や射出成形機のシリンダー、スクリーン及び金型の表面を腐食させたり、電気・電子機器部品分野では、金属部品を腐食させ、接点不良や導通不良を引き起こしたりする。さらに、臭素系難燃剤の中に

2

は、成形加工時や燃焼時に極めて少量ながら、極めて有毒なブロム化ジベンゾダイオキシシンやジベンゾフラン等が含まれる例が指摘されており、作業場の労働環境を悪化させるばかりでなく、このような臭素系難燃剤を含む樹脂製品を焼却処理する際には、自然を著しく汚染する危険性も十分考えられる。このような欠点を取り除くための方法として、臭素系難燃剤の代わりに、燐化合物などを、PC/ABSアロイへ添加することが提案されている(特開平2-32154号、特開平6-116459号)。しかしながら、これらの燐化合物を多量に配合した樹脂組成物は、成形機内に滞留するとフラッシュ等の外観不良が発生しやすいという問題点を有していた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような課題を背景になされたものであり、成形加工時や燃焼時の有害物質の発生のおそれが無く、しかも、難燃性及び成形時の滞留安定性に優れたイミド化共重合体、ポリカーボネート樹脂及びグラフト共重合体とを必須成分とする難燃性樹脂組成物を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成すべく、鋭意検討を重ねた結果、ポリカーボネート樹脂、グラフト共重合体及び燐化合物を必須成分とする樹脂組成物において、不飽和ジカルボン酸残基を有するイミド化共重合体を併用することにより、難燃性をなんら損なうことなく、成形時の滞留熱安定性を改良されることを見出し本発明に到達した。即ち本発明は、

(1)(A)成分として、ゴム状重合体0～40重量%、芳香族ビニル単量体残基29.5～69.5重量%、不飽和ジカルボン酸イミド単量体残基30～60重量%、不飽和ジカルボン酸無水物残基0.5～15重量%及びこれら以外のビニル単量体残基0～40重量%からなるイミド化共重合体0.5～70重量%、(B)成分として、ポリカーボネート樹脂1～98.5重量%、(C)成分として、グラフト共重合体1～50重量%、(D)成分として、他の熱可塑性樹脂0～97重量%からなる樹脂成分100重量部に対して、(E)成分として、燐化合物1～50重量部を含有することを特徴とする難燃性樹脂組成物、(2)(1)記載の(A)、(B)、(C)、(D)、及び(E)の各成分に更に、(F)成分として、シリコン、フッ素系樹脂、及びフェノール樹脂から選択される少なくとも1種を含むドリップ防止剤0.01～30重量部を含有することを特徴とする難燃性樹脂組成物、(3)(1)記載の(A)、(B)、(C)、(D)、及び(E)の各成分に更に、(G)成分として、亜リン酸エステル化合物0.001～5重量部を含有することを特徴とする難燃性樹脂組成物、(4)イミド化共重合体の相対粘度(メチルエチルケトン1重量%溶液の30℃で測定)が1.10以上であることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載

の難燃性樹脂組成物である。

【0005】以下に本発明をさらに詳細に説明する。まず、(A)成分のイミド化共重合体及びその製法から説明する。(A)イミド化共重合体の製法としては、第1の製法として必要ならばゴム状重合体の存在下、芳香族ビニル単量体、不飽和ジカルボン酸イミド単量体、不飽和ジカルボン酸無水物およびこれらと共重合可能なビニル単量体混合物を共重合させる方法、第2の製法として必要ならばゴム状重合体の存在下、芳香族ビニル単量体、不飽和ジカルボン酸無水物およびこれらと共重合可能なビニル単量体混合物を共重合させた重合体にアンモニア及び/又は第1級アミンを反応させて酸無水物基の40~99モル%をイミド基に変換させる方法が挙げられ、いずれの方法によってもイミド化共重合体を得ることができる。

【0006】(A)イミド化共重合体の製法に使用される芳香族ビニル単量体としてはスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ヒドロキシスチレン、ハロスチレン、スチレンスルホン酸ナトリウム等が挙げられ好ましくは、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンである。不飽和ジカルボン酸イミドとしては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-ヘキシルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド、N-(アルキル置換フェニル)マレイミド等が挙げられ、好ましくは、N-フェニルマレイミド、マレイミド等が用いられる。不飽和ジカルボン酸無水物としては、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸及びアコニット酸等の無水物があり、特にマレイン酸無水物が好ましい。また、(A)イミド化共重合体成分は、これらと共重合可能なビニル単量体を共重合させることができる。共重合可能なビニル単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、フマロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル等のシアン化ビニル単量体、メチルアクリル酸エステルやエチルアクリル酸エステル、ブチルアクリル酸エステル等のアクリル酸エステル単量体、メチルメタクリル酸エステル、エチルメタクリル酸エステル、シクロヘキシルメタクリル酸エステル等のメタクリル酸エステル単量体、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸モノメチル及びフマル酸モノメチル等の不飽和カルボン酸単量体並びにアクリル酸アミドやメタクリル酸アミド等の不飽和カルボン酸アミド単量体等が挙げられ、これらの中ではアクリロニトリル、メタクリル酸エステル、アクリル酸及びメタクリル酸等の単量体が好ましい。イミド化反応の温度は、約80~350℃であり、好ましくは100~300℃である。80℃未満の場合には反応速度が遅く、反応に長時間を要して実用的でない。一方、350℃を超える場合には、重合体の熱分解による物性低下をきたす。酸無水物残基量の調整

は、酸無水物基に対して添加するアンモニア及び/又は第1級アミンのモル当量によって行われる。また、溶液状態でイミド化する場合の溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、イソブチルケトン、アセトフェノン、テトラヒドロフラン及びジメチルホルムアミド等があり、これらの中ではメチルエチルケトンやメチルイソブチルケトンが好ましい。非水性媒体中での懸濁状態でイミド化する時の非水性媒体としては、ヘプタン、ヘキサン、ペンタン、オクタン、2-メチルペンタン及びシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素が挙げられる。

【0007】(A)イミド化共重合体に必要なら使用されるゴム状重合体としては、例えば、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、ブタジエン-スチレンブロック共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリイソブレン、イソブレン-スチレン共重合体、イソブチレン-イソブレン共重合体、水素添加ブタジエン-スチレンブロック共重合体、水素添加イソブレン-スチレンブロック共重合体等のブタジエン系ゴムや、アクリル系ゴム、エチレン-プロピレン(ジエン成分)共重合体等が挙げられる。

【0008】本発明における(B)ポリカーボネート樹脂は、2価フェノールとホスゲンまたは炭酸ジエステルとの反応により製造することができる。2価フェノールとしては、ハイドロキノン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロアルカン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン等、またはこれらの核アルキル化誘導体が上げられるが、好ましくはビスフェノール類、特に好ましくは2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンである。これらの2価フェノールのホモポリマーまたは、2種以上のコポリマーあるいはこれらのブレンド品であってもよい。必要にならば、分岐化剤(通常は多官能性の芳香族化合物)も2価フェノールとホスゲンまたは炭酸ジエステルと反応させて得られるランダムに分岐したポリカーボネートも含まれる。これらの多官能性の芳香族化合物はカルボキシ、ヒドロキシ、カルボン酸無水物、ハロホルミル及びこれらの組み合わせといったような官能基を少なくとも3個含有する。分岐剤として用いられる具体例としては、トリメリット酸無水物、トリメリット酸、4-クロロホルミルフタル酸無水物、ピロメリット酸、フロログルシン、没食子酸、没食子酸プロピル、メリット酸、トリメシン酸及びベンゾフェノンテトラカルボン酸等が挙げられる。

【0009】本発明における(C)グラフト共重合体とは、ガラス転移温度が10℃以下のゴム状重合体100重量部の存在下、芳香族ビニル単量体、メタクリル酸エステル単量体、アクリル酸エステル単量体、シアン化ビニル単量体、不飽和ジカルボン酸イミド単量体等の少な

くとも1種からなる単量体5~2000重量部を(共)重合させて得ることができる。また、エポキシ基、アミノ基や酸無水物基等を有するガラス転移温度が10℃以下のゴム状重合体100重量部と前記官能基と反応するアミノ基、ウレイド基、イソシアネート基、カルボキシル基、酸無水物基、水酸基、メルカプト基、オキサゾリル基等の官能基を有する芳香族ビニル単量体、アクリル酸エステル単量体、メタクリル酸エステル単量体、シアン化ビニル単量体、不飽和ジカルボン酸イミド単量体等の少なくとも1種を含有する(共)重合体10~2000重量部とを押し出し反応させて得ることもできる。

【0010】ガラス転移温度が10℃以下のゴム状重合体としては、例えば、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、ブタジエン-スチレンブロック共重合体、水素添加ブタジエン-スチレンブロック共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体等のブタジエン系ゴムや、アクリル系ゴム、エチレン-プロピレン(ジエン成分)共重合体、イソブチレン-イソプレン共重合体、スチレン-イソプレンブロック共重合体、水素添加スチレン-イソプレンブロック共重合体、ポリウレタン系ゴム、ポリアミド系ゴム、シリコン系ゴム等が挙げられる。またシリコン系ゴムとアクリル系ゴムから成る複合ゴムやブタジエン系ゴムとアクリル系ゴムから成る複合ゴムも用いることができる。本発明において好ましくは、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、アクリル系ゴム、エチレン-プロピレン(ジエン成分)共重合体、シリコン系ゴム等が用いられる。

【0011】本発明の(C)グラフト共重合体に使用できる芳香族ビニル単量体、メタクリル酸エステル単量体、シアン化ビニル単量体、不飽和ジカルボン酸イミド単量体は、(A)イミド化共重合体において例示されたものでよく、いずれの単量体も単独又は2種以上併用して用いることができる。

【0012】グラフト共重合体の中のガラス転移温度が10℃以下のエラストマーの割合は、5~95重量%の範囲で用いられるのが好ましく、より好ましくは10~90重量%の範囲である。ゴム質重合体の割合が5重量%未満であると耐衝撃性が十分でなく、95重量%を越えるとグラフト率、樹脂の表面光沢性、成形加工性、難燃性が低下する。グラフト共重合体のグラフト率は、好ましくは5~150重量%更に好ましくは10~120重量%である。グラフト率が5重量%未満であると十分な耐衝撃性が得られず、150重量%を越えると燃焼時のドリッピングが起こり易くなる。

【0013】また(C)グラフト共重合体として、コア/シェル型共重合体を用いることも可能である。この場合コアとしてはポリブタジエン、ポリイソプレン、アクリル系ゴム、シリコン系ゴムとアクリル系ゴムから成る複合ゴム等の前記ゴム質重合体を包含する。シェル構成物質は好ましくは前記芳香族ビニル化合物及びメタク

リル酸エステル単量体の混合物から得られる共重合体や、メタクリル酸エステル単量体のみから得られる重合体等からなるが、必要ならば、アクリル酸ビニル、メタクリル酸ビニル、ブチレンジアクリレート、ブチレンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジアリルフタレート、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン等の架橋性単量体をさらに併用することもできる。が、これらに限定されるものではない。

【0014】本発明において特に好ましいグラフト共重合体の具体例で述べると、ABSグラフト共重合体、AESグラフト共重合体、AASグラフト共重合体、MBSのコア・シェル型共重合体、シリコン及びアクリルゴムからなる複合ゴムをコアとしポリメタクリル酸メチルをシェルとする共重合体等を挙げることができる。

【0015】グラフト共重合体の製造方法には、特に制限はなく塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、押出機内での反応等の公知の方法を使用できる。乳化重合の場合、ゴム粒径を制御しやすい長所があるが、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム等の不純物が残り易いが、これら不純物が少ない方が望ましい。

【0016】本発明における(D)他の熱可塑性樹脂としては、芳香族ビニル単量体を必須成分とする単量体を共重合して得られる共重合体、ポリエステル、ポリアリレート、ポリアミド、ポリフェニレンオキシド等が挙げられる。芳香族ビニル単量体を必須成分とする単量体を共重合して得られる共重合体中の単量体の割合は、芳香族ビニル化合物/シアン化ビニル単量体、メタクリル酸エステル単量体、不飽和ジカルボン酸イミド単量体、不飽和カルボン酸アミド単量体等から選ばれる1種以上の単量体=10/90~99/1(重量比)、特に好ましくは、15/85~95/5(重量比)の範囲である。なお、これらの芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、メタクリル酸エステル単量体、不飽和ジカルボン酸イミド単量体、不飽和カルボン酸アミド単量体は

(A)グラフト共重合体で例示されたものでよく、いずれの単量体も単独又は2種以上併用して用いることができる。これらの共重合体の製造方法には特に制約がなく塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などの公知の方法が使用できる。

【0017】ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート等が挙げられる。ポリアリレートとしては、ビスフェノールAや4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニルエーテル等のビスフェノールとイソフタル酸、テレフタル酸等の2塩基酸またはその誘導体から合成される芳香族ポリエステルやp-ヒドロキシ安息香酸/ビスフェノール/テレフタル酸、p-ヒドロキシ安息香酸/6-ヒドロキシ-2-ナフタレン

カルボン酸/テレフタル酸、p-ヒドロキシ安息香酸/ポリブチレンテレフタレート等の液晶性ポリエステル等が挙げられる。

【0018】ポリアミドとしては、6-ナイロン、6, 6-ナイロン、4, 6-ナイロン、10-ナイロン等の脂肪族ナイロンやメタキシリレンジアミン/アジピン酸、ポリフタルアミド、ヘキサメチレンジアミン/テレフタル酸/カプロラクタム、ヘキサメチレンジアミン/テレフタル酸/イソフタル酸、ヘキサメチレンジアミン/テレフタル酸/アジピン酸等の芳香族ナイロン等が挙げられる。

【0019】ポリフェニレンオキシドとしては、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジエチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジフェニル-1, 4-フェニレン)エーテル、2, 6-ジメチル-1, 4-フェニル/2, 3, 6-トリメチル-1, 4-フェノール共重合体及び前2者にそれぞれスチレンをグラフト重合したグラフト共重合体が挙げられる。

【0020】好ましい(D)他の熱可塑性樹脂としては、 $\alpha$ -メチルスチレン/アクリロニトリル共重合体、スチレン/アクリロニトリル共重合体、スチレン/アクリロニトリル/メタクリル酸メチル共重合体、スチレン/N-フェニルマレイミド共重合体、スチレン/N-フェニルマレイミド/アクリロニトリル共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ビスフェノールA/フタル酸からなるポリアリレート、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテル、メタキシリレンジアミン/アジピン酸からなるポリアミドである。

【0021】本発明において(A)イミド化共重合体、(B)ポリカーボネート樹脂、(C)グラフト共重合体及び(D)他の熱可塑性樹脂の配合割合は、(A)成分:(B)成分:(C)成分:(D)成分=0.5~70:1~98.5:1~50:0~97重量%、好ましくは、1~65:2~95:2~45:0~95重量%であり、特に好ましくは、2~60:3~90:3~40:0~90重量%である。

(A)イミド化共重合体の配合割合が0.5重量%未満であると滞留成形時の熱安定性の改良効果が不足し、一方、70重量%を超えると耐衝撃性が低下する傾向が見られる。

(B)ポリカーボネート樹脂の配合割合が1重量%未満であると、難燃性や耐衝撃性が低下する短所が現れ、一方、98.5重量%を超えると成形性が低下したり衝撃強度の厚み依存性が大きくなりすぎる短所が顕著になる。

(C)グラフト共重合体の配合割合が1重量%未満であると、衝撃強度が不足し、逆に、50重量%を超えると難燃性や耐熱性が低下する短所が顕著になる。

(D)他の熱可塑性樹脂の配合割合が多いほど成形性及び/又は耐熱性等を向上させることができるが、97重量%を超えると衝撃強度が低下する短所が現れる。

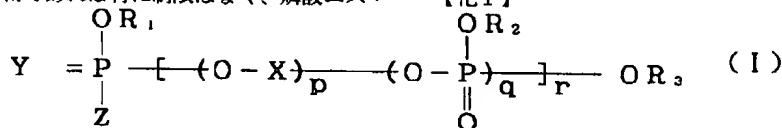
【0022】本発明では更に必要に応じて、難燃性や耐衝撃性等の物性を阻害しない範囲で、(A)イミド化共重合体、(B)ポリカーボネート樹脂、(C)グラフト共重合体及び(D)他の熱可塑性樹脂以外の熱可塑性樹脂を含有することもできる。それらの中の代表的なものを例示すれば、(変性)ポリエチレン、(変性)ポリプロピレン、(変性)エチレン・プロピレン共重合樹脂、ポリメチルペンテン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアセタール、ポリエーテルエステルアミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリメタクリル酸メチル等が挙げられる。これらの樹脂は2種以上を組み合わせ使用することも可能である。

【0023】本発明において成形時の滞留安定性を改良するには、(A)イミド化共重合体の組成は、ゴム状重合体:芳香族ビニル単量体残基:不飽和ジカルボン酸イミド単量体残基:不飽和ジカルボン酸無水物残基:他の共重合可能な単量体残基=0~40:30~69.5:29.5~60:0.5~15:0~40重量%、好ましくは、0~35:32~65:32.2~58:0.8~13:0~35重量%であり、特に好ましくは、0~30:35~60:34~55:1~12:0~30重量%である。ゴム状重合体の割合が40重量%を超えたり、芳香族ビニル単量体残基の割合が30重量%未満もしくは69重量%を超えたり、共重合可能なビニル単量体残基の割合が40重量%を超えたりすると、(B)ポリカーボネート樹脂や(C)グラフト共重合体との相溶性が損なわれる為、成形品に層剥離等の外観不良が発生しやすくなったり、成形時の滞留安定性の改良効果が低減する欠点が見られる。不飽和ジカルボン酸無水物残基の割合が0.5重量%未満であると、滞留成形時の熱安定性の改良効果が乏しく、一方、15重量%を超えるとイミド化共重合体そのものの熱安定性が低下するので、滞留安定性の改良効果は見られなくなる。また、不飽和ジカルボン酸イミド単量体残基の割合が30重量%未満であったり、60重量%を超えると、仮に、不飽和ジカルボン酸無水物残基の割合が0.5~15重量%の範囲にあっても、(B)ポリカーボネート樹脂や(C)グラフト共重合体との相溶性が不足したり、イミド化共重合体そのものの熱安定性が不足する為、滞留成形時の熱安定性の改良効果が十分に発揮されない欠点が見られる。

【0024】本発明において、成形時の滞留安定性のみを改良だけであるならば、(A)イミド化共重合体の分子量に特に制限はないが、成形時の滞留安定性の改良だけでなく、耐衝撃性も良好な難燃性樹脂組成物を得るには、分子量の高いイミド化共重合体が望ましい。具体的には、相対粘度が1.10以上、好ましくは、1.13以上であり、特に好ましくは1.15以上である。本発

明における相対粘度は、メチルエチルケトンの1重量%溶液を遠心分離し、その上澄液のウベローデ粘度計における30℃での粘性率とメチルエチルケトン溶媒単独の30℃での粘性率との比で代表することとする。

【0025】本発明で用いられる(E)燐化合物は、燐原子を有する化合物であれば特に制限はなく、燐酸エス\*



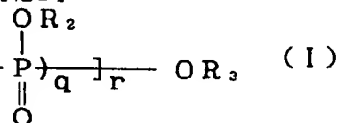
(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は互いに独立して、水素原子または有機基を表すがR<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=Hの場合を除く。Xは2個以上の有機基を表し、Yは酸素原子または硫黄原子、Zはアルコキシ基またはメルカプト基を表す。pは0または1であり、qは1~30の整数、rは0以上の整数を表す。しかし、これらに限定されるものではない。)

上記式において、有機基とは例えば、置換されている場合、置換基としては例えばアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等が挙げられ、またこれらの置換基を組み合わせた基(例えばアリールアルコキシアルキル基など)またはこれらの置換基を酸素原子、硫黄原子、窒素原子などにより結合して組み合わせた基(例えば、アリールスルホニルアリール基など)を置換基として用いてもよい。また、2個以上の有機基とは上記した有機基から、炭素原子に結合している水素原子の一個以上を除いてできる2個以上の基を意味する。例えばアルキレン基、及び好ましくは(置換)フェニレン基、多核フェノール類例えばビスフェノール類から誘導されるものが挙げられ2以上の遊離原子価の相対的位置は任意である。特に好ましいものとして、ヒドロキノン、レゾルシノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノールA]、ジヒドロキシジフェニル、p,p'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ジヒドロキシナフタレン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)サルファイド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトンなどが挙げられる。

【0026】これらの燐化合物を例示すると、燐酸エステルとしては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリオレイルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフェート、トリス(オ-フェニルフェニル)ホスフェート、トリス(p-フェニルフェニル)ホスフェート、ト※50

\*テル、トリフェニルホスフィンオキシド、トリクレジルホスフィンオキシド、メタンホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジエチル、ホスファゼン化合物、赤燐等を挙げることができる。好ましくは一般式(I)で表される有機燐化合物が用いられる。

【化1】



※リナフチルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェートキシレニルジフェニルホスフェート、ジフェニル(2-エチルヘキシル)ホスフェート、ジ(イソプロピルフェニル)フェニルホスフェート、o-フェニルフェニルジクレジルホスフェート、ジブチルホスフェート、モノブチルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルホスフェート、モノイソデシルホスフェート、2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート等及びこれらの縮合物、例えばレゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)レゾルシノールビス(ジクレジルホスフェート)、レゾルシノールビス(ジキシレニルホスフェート)、ハイドロキノンビス(ジフェニルホスフェート)、ハイドロキノンビス(ジクレジルホスフェート)、ハイドロキノンビス(ジキシレニルホスフェート)、ビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)、ビスフェノールAビス(ジクレジルホスフェート)等のビスホスフェートやポリホスフェートオリゴマー等が挙げられる。

【0027】またトリフェニルホスフェートやトリクレジルホスフェートやそれらの縮合燐酸エステル等に1個または2個以上のフェノール性水酸基を含有した、ヒドロキシル基含有芳香族系燐酸エステルも燐化合物として用いることができる。ヒドロキシル基含有芳香族系燐酸エステルとしては、ジフェニルレゾルシノールホスフェート、フェニルジレゾルシノールホスフェート、ジクレジルレゾルシノールホスフェート等が挙げられる。

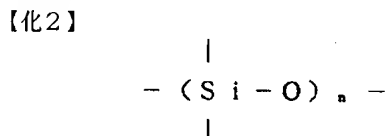
【0028】本発明では有機燐化合物として燐酸エステルが好ましく用いられ、その中でも特に好ましくはトリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、ジ(イソプロピルフェニル)フェニルホスフェート等のモノホスフェートや、レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)、ビスフェノールAビス(ジクレジルホスフェート)

ト)等のビスホスフェート等が挙げられる。これら燐化合物は1種のみ用いても良いし、2種以上組み合わせて用いることもできる。

【0029】これらの燐化合物の配合量は、(A)イミド化共重合体、(B)ポリカーボネート樹脂、(C)グラフト共重合体、(D)他の熱可塑性樹脂からなる樹脂成分100重量部に対して1~50重量部、好ましくは3~40重量部、更に好ましくは5~30重量部である。1重量部よりも少ない量では十分な難燃化効果が得られず、50重量部よりも多い量では、得られる組成物の耐熱性および耐衝撃性の著しい低下、成型加工時の揮発分の増加等の弊害を生じる。

【0030】本発明において、より高度の難燃性が要求される場合、上記(A)~(E)成分に加えて、(F)ドリップ防止剤を含有させることもできる。(F)ドリップ防止剤としては、シリコン、フッ素系樹脂、及びフェノール樹脂等を挙げることができる。

【0031】本発明で用いられるシリコンは、原則としてその分子構造中に



骨格を有するものであれば特に制限はない。本発明で用いられるシリコンを例示すると、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、アミノ変性シリコン、メルカプト変性シリコン、エポキシ変性シリコン等が挙げられる。これらは1種のみ用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。さらに、これらのシリコンは、分子量数百~数百万の広範囲のものが使用でき、その形態はオイル状、ワニス状、ガム状、樹脂状等如何なるものであってもよい。本発明では好ましくはポリジメチルシロキサンが用いられる。

【0032】本発明で用いられるフッ素系樹脂は、フッ素原子を含有する樹脂であれば、特に制限はない。本発明で用いられるフッ素系樹脂を例示すると、ポリ四フッ化エチレン、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体、四フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、四フッ化エチレン-エチレン共重合体、ポリ三フッ化塩化エチレン、ポリフッ化ビニリデン等が挙げられる。これらは1種のみ用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。フッ素系樹脂の形態は、エマルジョン状、懸濁状、マイクロフィブリル状、粉末状、粒状等如何なるものであってもよい。本発明では好ましくはポリ四フッ化エチレンが用いられる。

【0033】本発明でシリコン、フッ素系樹脂を用いる場合その添加量は、(A)イミド化共重合体、(B)ポリカーボネート樹脂、(C)グラフト共重合体、(D)他の熱可塑性樹脂からなる樹脂成分100重量部

に対して、0.01~5重量部、好ましくは0.05~4重量部であり、特に好ましくは0.1~3重量部である。シリコン、フッ素系樹脂の量が0.01重量部以下では充分な滴下防止効果が得られず、5重量部を越える場合は配合した樹脂組成物の成形品の外観不良、熔融粘度の増加等の不良現象を生ずる場合がある。

【0034】本発明で用いられるフェノール系樹脂は、フェノール類とアルデヒド類を酸性又はアルカリ性触媒下で反応させて得られる。フェノール類としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ブチルフェノール、アミルフェノール、ノニルフェノール、フェニルフェノール、フェノキシフェノール、ハイドロキノロン、レゾルシノール、ジヒドロキシジフェニル、ビス(ヒドロキシフェニル)ペンタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)サルファイド、ジヒドロキシナフタレン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等、及びこれらの混合物が挙げられる。

【0035】アルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、グリオキサール等が挙げられる。また一分子中に少なくともフェノール性水酸基を一個有する芳香族モノアルデヒドも用いることができる。このような芳香族モノアルデヒドとして、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、β-レゾルシナルデヒド、バニリン等が挙げられる。

【0036】ケトン類としては、アセトン等が挙げられる。これらアルデヒド及び/又はケトン類は1種のみ用いても良いし、2種以上組み合わせて用いることもできる。

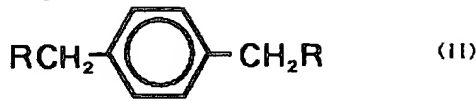
【0037】本発明では、フェノール系樹脂としてレゾール型、ノボラック型のどちらも使用することが可能であるが、好ましくはノボラック型フェノール樹脂が用いられる。本発明で用いられるノボラック型フェノール樹脂は、上記フェノール類と上記アルデヒド及び/又はケトン類を酸触媒下、公知の方法で反応させて得られる。

また本発明においては、上記アルデヒド及び/又はケトン類の一部、或いは全部をジシクロペンタジエンに置き換え、上記フェノール類と反応させて得られるノボラック型フェノール樹脂も用いることができる。更に本発明では、上記アルデヒド及び/又はケトン類の一部、或いは全部をアラルキルハライド及び/又はアラルキルアルコール誘導体に置き換え、上記フェノール類と反応させて得られるノボラック型フェノール樹脂も用いることができる。本発明におけるアラルキルハライド及び/又はアラルキルアルコール誘導体は、一般式(II)



13

【化3】



(式中、Rは塩素、臭素等のハロゲン原子、水酸基、またはアルコキシ基である化合物である。)アルコキシ基としては炭素数4以下の低級アルコキシ基が好ましい。好ましく使用されるアラルキルハライドとしては、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジクロロ-p-キシレン、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジブromo-p-キシレン、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジヨード-p-キシレン等が挙げられ、また好ましく使用されるアラルキルアルコール誘導体としては、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジヒドロキシ-p-キシレン、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジメトキシ-p-キシレン、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジエトキシ-p-キシレン、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジプロポキシ-p-キシレン、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジ-n-ブトキシ-p-キシレン、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジ-sec-ブトキシ-p-キシレン、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジ-イソブトキシ-p-キシレン等が挙げられる。

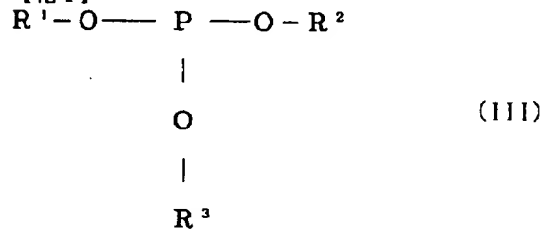
【0038】本発明でフェノール系樹脂を用いる場合その添加量は、(A)～(D)からなる樹脂成分100重量部に対し、1～30重量部、好ましくは1～20重量部の範囲である。フェノール系樹脂の量が1重量部よりも少ない量では滴下防止効果が充分に得られず難燃性に\*

14

\*劣り、30重量部を越える量では得られる樹脂組成物の耐光性や耐衝撃性の著しい低下等の弊害を生じる場合がある。本発明では、シリコン、フッ素系樹脂、及びフェノール系樹脂はいずれも燃焼の際の樹脂の滴下の防止に対して有効に作用するが、特に耐光性の優れた難燃性樹脂組成物を得る場合には、フッ素系樹脂及び/又はシリコンを用いるのが好ましい。

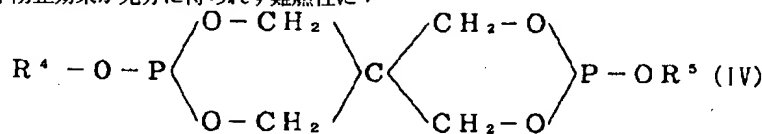
【0039】本発明において、成形時の滞留安定性をより高度に改良するために、上記(A)～(E)成分に加えて、(G)亜磷酸エステル化合物を含有させることもできる。本発明において用いられる亜磷酸エステル化合物は、一般式(III)及び(IV)で表される。

【化4】



(式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は互いに独立に炭素数1～25の炭化水素基を示す。)

【化5】



(式中R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は互いに独立に炭素数1～25の炭化水素基を示す。)

一般式(III)及び(IV)で表される亜磷酸エステル化合物の具体例としては、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリ(2-エチルヘキシル)ホスファイト、トリブトキシエチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオレイルホスファイト、トリステアリルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリキシレニルホスファイト、トリス(イソプロピルフェニル)ホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(ο-フェニルフェニル)ホスファイト、トリス(p-フェニルフェニル)ホスファイト、トリナフチルホスファイト、クレジルジフェニルホスファイト、キシレニルジフェニルホスファイト、ジフェニル(2-エチルヘキシル)ホスファイト、ジ(イソプロピルフェニル)フェニルホスファイト、ο-フェニルフェニルジクレジルホスファイト、ジブチルホスファイト、モノブチルホスファイト、ジ2-エチルヘキシルホスファイト、モノイソデシルホスファイト及びこれらの縮合物、ビス(トリデシル)ペンタ

※エリスリトールジホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(ジセブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(ジセブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト等が挙げられる。好ましくは、トリオクチルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオレイルホスファイト、トリステアリルホスファイト、トリフェニルホスファイト、ビス(トリデシル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(オクタデシル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(ジセブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(ジセブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト等である。一般式(III)及び(IV)で表される亜磷酸エステル化合物は1種のみ用いても良いし、2種以上組み合わせて用いることも可能である。

【0040】(G)亜磷酸エステル化合物の添加量は、(A)～(D)からなる樹脂成分100重量部に対し、0.001～5重量部、好ましくは0.003～4重量部の範囲であり、特に好ましくは、0.01～3重量部である。本発明における安定剤(G)の添加量が0.0

0.1重量部よりも少ない場合、滞留成形時の熱安定性改良効果が乏しく、5重量部を超えると、安定剤そのものの熱分解等により、再び滞留成形時の熱安定性が悪くなる。0.001~5重量部の範囲において、滞留成形時の熱安定性の改良に好適であり、(A)イミド化共重合体と併用することにより、滞留成形時の熱安定性を大幅に改良できる。

【0041】本発明の難燃性樹脂組成物は、臭素或いは塩素を含有する化合物を難燃化成分として使用せずに、優れた難燃効果を発現するものであるが、通常用いられる公知の難燃化添加剤を併用することもできる。難燃化添加剤は、通常難燃化効果を有するものであれば特に制限はなく、塩素或いは臭素含有化合物、アンチモン化合物、窒素化合物、熱膨張性グラファイト、カルボン酸金属塩、スルホン酸金属塩、硼酸金属塩、金属酸化物、金属水酸化物、フェロセン、グアナミン樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂等の難燃化添加剤が使用できる。これら難燃化添加剤は1種のみ用いても良いし、2種以上組み合わせることも可能である。

【0042】樹脂及び難燃剤等の混合方法には特別の制限はなく、これらを均一に混合できる手段であればいずれの手段をも採用できる。例えば、押出機、ヘンシェル型ミキサー、バンバリーミキサー、ニーダー、加熱ロールなど各種の混合用機械による混合、混練等が適宜採用できる。混練に際しては、各成分を一括混練してもよく、また任意の成分を混練したのち、残りの成分を添加し混練してもよい。好ましい混練方法は、押出機を用いる方法であり、押出機としては2軸押出機が特に好ましい。

【0043】この際、必要に応じて難燃性を阻害しない範囲でその効果が発現する量の種々の充填材や添加剤等を配合できる。それらを例示するとガラス繊維、アスベスト、炭素繊維、芳香族ポリアミド繊維、チタン酸カリウムウイスカー繊維、金属繊維、セラミックス繊維、ボ\*

\*ロンウイスカー繊維等の繊維状充填材、マイカ、シリカ、タルク、クレー、炭酸カルシウム、ガラスビーズ、ガラスパルーン、ガラスフレーク等の充填材や、離型剤、滑剤、可塑剤、分散剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、耐熱安定剤、老化防止剤、染(顔)料等の添加剤等が挙げられる。更にはポリマーブレンドの特性を向上させるための衝撃強度改良剤、相溶化成分等も配合することができる。

#### 【0044】

10 【実施例】本発明をさらに説明するために以下に実施例を挙げるが、これらの実施例はいかなる意味においても本発明を制限するものではない。尚、本明細書記載の部及び比はいずれも重量基準で示したものである。以下に実施例及び比較例において使用した樹脂、燐化合物及びドリップ防止剤、亜燐酸エステル化合物等を示す。

#### (A)イミド化共重合体の製造

攪拌機を備えたオートクレーブ中に表1に示した量のスチレン、アクリロニトリル及びメチルエチルケトン50部を仕込み、系内を窒素ガスで置換した後温度を85℃に昇温し、表1に示した量のN-フェニルマレイミド、無水マレイン酸及びベンゾイルパーオキシド0.15部をメチルエチルケトン250部に溶解した溶液を8時間で連続的に添加した。添加後、さらに3時間温度を85℃に保った。粘稠な反応液の一部をサンプリングしてガスクロマトグラフィーにより、スチレン、アクリロニトリル、無水マレイン酸の重合率の定量を行った。ここで得られた共重合体溶液に無水マレイン酸に対して、それぞれ表1に示す量のアニリン及びトリエチルアミン0.3部を加え、室温まで冷却し、激しく攪拌したメタノール1500部に注ぎ析出、分別、乾燥しイミド化共重合体A-1~6を得た。C-13NMR分析より無水マレイン酸単量体残基を定量した。その結果を表1に示す。

#### 【0045】

【表1】

イミド化共重合体		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
仕込み量 (重量部)	スチレン	60	60	60	60	55	55	80
	アクリロニトリル	0	0	0	0	0	5	0
	N-フェニルマレイミド	0	0	0	0	45	0	0
	無水マレイン酸	40	40	40	40	0	40	40
	アニリン	37	32	28	19	0	30	32
共重合体の組成率(%)	スチレン	46.3	47.7	49.5	52.0	54.6	44.5	48.1
	アクリロニトリル	0	0	0	0	0	3.9	0
	N-フェニルマレイミド	53.5	47.3	40.3	30.9	46.4	45.5	47.0
	無水マレイン酸	1.2	5.0	10.2	17.1	0	6.1	4.9
粘度	相対粘度	1.21	1.22	1.20	1.22	1.25	1.30	1.08

17

【0046】連鎖移動剤として、ドデシルメルカプタン1部をスチレン60部と一緒に仕込み、ベンゾイルパーオキシド量を0.25部に変更した以外は、A-2と同様にしてイミド化共重合体A-7を得た。

(B) ポリカーボネート樹脂

帝人化成社製パンライトL-1250を使用した。以下、PCと略す。

(C) グラフト共重合体の製造

ポリブタジエンラテックス80部(平均粒径320 $\mu$ m、固形分濃度50%)にアクリロニトリル18部、スチレン42部をグラフト共重合して得られたラテックスを酸水溶液で析出・水洗・ろ過・乾燥して得られた粉末を以下、ABSと略す。

(D) 他の熱可塑性樹脂

アクリロニトリル/スチレン(28/72比)混合物を懸濁重合して得られた共重合体を、以下、ASと略す。ポリエチレンテレフタレートとしてユニチカ社製NEH2050を使用した。以下、PETと略す。ポリアリレートとして、ユニチカ社製Uポリマー(U-100)を使用した。以下、U-100と略す。

(E) 燐化合物

大八化学工業社製トリフェニルホスフェート、以下、TPPと略す。

(F) ドリップ防止剤

フッ素系樹脂として、三井デュボンフロロケミカル社製ポリ四フッ化エチレンテフロン6Jを使用した。以下、テフロンと略す。フェノール系樹脂として、軟化点92℃のフェノールノラックを使用した。以下、フェノールと略す。シリコーンとして、東レダウコーニングシリコーン社製ポリジメチルシロキサンSH-200(粘度30000cs)を使用した。以下、シロキサンと略す。

18

(G) 亜燐酸エステル化合物

トリラウリルホスファイトを以下、TLPと略す。ビス(ジメーブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトを以下、スピロリンと略す。

実施例1~15、比較例1~6

表2、及び表3に示した配合で、ヘンシェルミキサーで混合攪拌し、ペント付き30mm $\phi$ 2軸押出機(池貝鉄工社製、PCM-30)を使用し、250~280℃で熔融混練押出しし、ペレタイザーによりペレット化した。

10 このようにして得たペレットを十分乾燥した後、射出成形にて試験片を作成し、以下の方法により評価・測定した。

(1) 加熱変形温度 : ASTM D648に準拠し、荷重18.6 kg/cm<sup>2</sup>で測定した。

(2) アイゾット衝撃強度 : ASTM D256に準拠し、23℃で1/8インチ厚み、ノッチ付き試験片を用いて測定した。

(3) 難燃性 : UL-94試験法に準拠し、1/16インチ厚みの試験片を使用して評価した。

20 (4) 成形時の滞留安定性試験 : 射出成形機(日本製鋼所製マイクロメイトJ10S)を用い、シリンダー温度250℃及び金型温度50℃に設定し、シリンダー中に樹脂組成物を5分、10分及び15分滞留後、127mm $\times$ 12.7mm $\times$ 1.6mmの試験片を成形し、フラッシュ及び変色の有無で熱安定性を判定した。

○・・・フラッシュ無し

△・・・若干フラッシュが見られる。

×・・・フラッシュが数多く見られる。

それらの結果を表2、及び第3表に示す。

【0047】

【表2】

		実 施 例								比 較 例	
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2
配 合 処 方 ( 部 )	イミド化共重合体	A-1 15	A-2 15	A-3 15	A-6 15	A-7 15	A-7 1	A-2 15	A-2 15	A-4 15	A-5 15
	PC	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	ABS	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	AS PET U-100	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	14 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0
	TPP	12	12	12	12	12	14	9	12	12	12
	テフロン フェノール シロキサン	0.2 0 0	0.2 0 0	0.2 0 0	0.2 0 0	0 0 0	0.2 0 0	0 10 0	0 0 1.0	0.2 0 0	0.2 0 0
	TLP スピロリン	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0
	加成型硬化温度(℃)	94	92	93	89	89	82	97	94	88	91
評 価	アイソット衝撃強度 (kg・cm/cm)	70	72	69	76	48	59	69	80	56	71
	成形時の滞留安定性 5分 10分 15分	○ ○ △	○ ○ △	○ △ △	○ ○ △	○ ○ △	○ ○ △	○ △ △	○ ○ △	△ × ×	△ × ×
	可燃性 (UL94)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0

【0048】

\* \* 【表3】

		実 施 例							比較例
		9	10	11	12	13	14	15	3
配 合 処 方 ( 部 )	イミド化共重合体	A-2 15	A-2 15	A-2 15	A-2 35	A-2 10	A-2 10	A-2 60	A-2 75
	PC	70	70	50	30	30	70	30	20
	ABS	15	15	25	15	10	15	10	5
	AS PET U-100	0 0 0	0 0 0	10 0 0	20 0 0	0 0 50	0 5 0	0 0 0	0 0 0
	TPP	12	12	18	19	14	12	18	17
	テフロン フェノール シロキサン	0.2 0 0	0.2 0 0	0.5 0 0	0.5 0 0	0.2 0 0	0.2 0 0	0.5 0 0	0.2 0 0
	TLP スピロリン	0.05 0	0 0.10	0.05 0.05	0.05 0.05	0 0.10	0.10 0	0.05 0.10	0.10 0
	加成型硬化温度(℃)	91	91	77	71	104	89	96	102
評 価	アイソット衝撃強度 (kg・cm/cm)	75	78	73	21	18	69	10	2
	成形時の滞留安定性 5分 10分 15分	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○
	可燃性 (UL94)	V-0	V-0	V-1	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0

【0049】表2より、特定組成の芳香族ビニル単量体残基、不飽和ジカルボン酸イミド単量体残基不純物及び不飽和ジカルボン酸無水物残基を含有するイミド化共重合体、ポリカーボネート樹脂、グラフト共重合体及び燐化合物を必須成分とする樹脂組成物は、難燃性、耐熱性※50

※及び耐衝撃性等の物性バランスを損なうことなく、成形時の滞留安定性を改良することができる。表3に示すように、この樹脂組成物にさらに亜燐酸エステル化合物を併用添加することにより、さらに成形時の滞留安定性を改良することができる。

## 【0050】

【発明の効果】本発明によれば、難燃性、成形時の滞留熱安定性、耐熱性及び耐衝撃性において優れた難燃樹脂

組成物が提供され、電子・電気製品、OA機器などの用途、各種部品材料として好適に使用することができる。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 25/02	LEA		C 08 L 25/02	LEA
	LEC			LEC
	LEE			LEE
27/12	LGB		27/12	LGB
	LGE			LGE
35/00	LJW		35/00	LJW
51/04	LKX		51/04	LKX
	LKY			LKY
61/06	LMR		61/06	LMR
	LMU			LMU
83/04	LPY		83/04	LPY
	LRT			LRT
101/00	LSY		101/00	LSY